

Photoelektrische Untersuchungen an aufgedampften Nickel-, Wismut- und Germanium-Schichten

Suhrmann, Rudolf
Lessen, Lothar van

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 10, 1958,
S.35-46



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

Photoelektrische Untersuchungen an aufgedampften Nickel-, Wismut- und Germanium-Schichten

Von R. Suhrmann und L. van Lessen.

(Eingegangen am 20. Mai 1958)

Summary: Films of Ni, Bi and Ge are evaporated on cooled glass surfaces (90° K) in high vacuum. The quantum yield for the emission of photoelectrons is measured before (disordered film) and after tempering at 298° K (ordered film). The work function Φ of the disordered Ni-film is smaller by 0.4 volts than that of the same film in the ordered stage. The activation energy for crystallisation is 803 cal/mol. — The representation of the spectral photoelectric sensitivity of the semiconducting films of Bi and Ge needs two values Φ_1 and Φ_2 and two constants M_1 and M_2 which measure the number of the centers emitting electrons. The variation of these constants with temperature and crystallisation is discussed by the theory of semiconductors.

Übersicht: Ni-, Bi- und Ge-Filme werden im Hochvakuum bei 90° K aufgedampft und entweder im ungeordneten Zustand oder, nach Temperung bei Raumtemperatur, im geordneten Zustand lichtelektrisch mit spektral zerlegtem Licht untersucht. — Bei Ni-Filmen nimmt das Austrittspotential Φ beim Ordnungsvorgang um 0,4 Volt zu, die Mengenkonstante auf 1/35 ab. Die für den Ordnungsvorgang erforderliche Aktivierungsenergie wird zu 803 cal/Mol bestimmt. — Die Darstellung der spektralen Empfindlichkeit der Bi- und Ge-Filme erfordert je zwei Werte für Φ und die Mengenkonstante. Das Verhalten dieser Größen läßt sich mittels des Bändermodells für Halbleiter darstellen.

Einleitung

Kondensiert man im Hochvakuum Dämpfe eines echten Metalls auf einer tiefgekühlten (90° K) Glas- oder Quarzglasunterlage, so ist der elektrische Widerstand dieser ungeordneten Metallschichten um das Mehrfache größer, ihr Lichtreflexionsvermögen kleiner, als wenn man sie nach der Kondensation auf Zimmertemperatur erwärmt (getempert) und anschließend wieder eingekühlt hat. Die Filme sind durch das Tempern in den geordneten (kristallisierten) Zustand übergegangen¹⁾.

Kondensiert man hingegen die Dämpfe eines Halbmetalls wie z. B. Wismut auf einer tiefgekühlten Unterlage, so nimmt der elektrische Widerstand mit der durch die Erwärmung bewirkten Kristallisation irreversibel zu und verringert sich erst bei weiterer Erwärmung bis Zimmertemperatur und darüber infolge der zunehmenden Ordnung. Der Film ist also vor der Kristallisation in einem stärker metallischen Zustand als danach¹⁾²⁾, was sich auch darin äußert, daß ungeordnete (nicht kristallisierte) Bi-Filme Supraleitung aufweisen³⁾.

Auch in den ungeordneten Filmen von Metallen und Halbmetallen sind jedoch kristalline Stellen vorhanden, in deren Umgebung sich Atome befinden, die sich noch nicht in den Kristallverband eingeordnet haben.

¹⁾ R. Suhrmann u. G. Barth, Physik Z. **36**, (1935), 843, Z. Physik **103** (1936), 133.

²⁾ R. Suhrmann u. H.-G. Wuttke, Z. Elektrochem. **59** (1955) 379.

³⁾ W. Buckel u. R. Hilsch, Z. Physik **138** (1954), 109.

Bei früheren Untersuchungen ⁴⁾ hatte sich ergeben, daß auch die **lichtelektrischen** Eigenschaften von Zink-, Cadmium- und Aluminiumfilmen vom Ordnungszustand abhängig sind, und zwar nimmt die Mengenkonstante dieser Metalle mit zunehmendem Ordnungszustand ab, während sich das Elektronen-Austrittspotential nicht merklich ändert.

In der vorliegenden Mitteilung wird untersucht, wie sich die lichtelektrischen Eigenschaften einerseits von Nickel als einem echten Metall und andererseits von Wismut und Germanium als Halbmetallen ändern, wenn die betreffenden Filme aus dem ungeordneten in den geordneten Zustand übergehen. Die Filme von Wismut und Germanium besitzen Halbleitereigenschaften, d. h. ihr elektrischer Widerstand nimmt mit wachsender Temperatur ab.

Versuchsanordnung

Das Licht einer Quarz-Quecksilberlampe wurde mit einem Spiegel-Doppel-monochromator spektral zerlegt und gelangte durch ein Umlenkprisma entweder auf ein mit der Thermosäule geeichtes Photoelement oder in die Photozelle mit aufgeschmolzenem Quarzfenster, deren quarzisierte Anode mit einem Fadenelektrometer in Verbindung stand. Die Photoströme wurden nach der Auflademethode gemessen.

Als Versuchsgefäße dienten zwei Zellen aus Duranglas, von denen die eine ein Doppelfenster besaß, um auch das den Zellenraum abschließende Fenster einkühlen zu können⁵⁾. Mittels zweier Kathodenzuführungen konnte der elektrische Widerstand des auf die Glaswandung aufgedampften Films ermittelt werden. Die Anode, eine Nickelwendel oder eine Wolframdrahtspirale, war in einem seitlichen Tubus angebracht und diente gleichzeitig als Aufdampfspirale des zu untersuchenden Metalls. Die Außenseite der Zelle war mit einer geerdeten Hydrokollag-Schicht versehen. Die Zelle blieb während des Versuches an der Hochvakuumapparatur. Wenn die ungeordneten Schichten nach dem Aufdampfen bei 77° K (fl. Stickstoff) oder 90° K (fl. Sauerstoff) langsam erwärmt werden sollten, wurde die Zelle vor Beginn des Versuches in einen mit Messingspanen gefüllten Kupfertopf und dieser in das Dewargefäß getaucht.

Meßmethode

Die spektrale Empfindlichkeit I einer Metalloberfläche läßt sich durch die von Fowler abgeleitete⁶⁾ Beziehung (1) darstellen:

$$I = M \cdot T^2 \left[\frac{\pi^2}{6} + \frac{\delta^2}{2} - (e^{-\delta} - \frac{e^{-2\delta}}{2^2} + \frac{e^{-3\delta}}{3^2} \mp \dots) \right] \quad (1)$$

$$\text{falls } h \cdot \nu \geq e_0 \cdot \Phi; \text{ wobei } \delta \equiv \frac{h \cdot \nu - e_0 \cdot \Phi}{k \cdot T}$$

(Φ Elektronen-Austrittspotential, ν Frequenz des eingestrahlten Lichtes, T Kathodentemperatur).

⁴⁾ R. Suhrmann u. J. Pietrzyk, Z. Physik **122** (1944), 600.

⁵⁾ R. Suhrmann u. A. Schallamach, Z. Physik **91** (1934), 775.

⁶⁾ Vgl. Simon-Suhrmann, Der lichtelektrische Effekt und seine Anwendungen, Berlin 1958, S. 25ff.

Gl. (1) kann in der Form (2) geschrieben werden;

$$I/T^2 = M \cdot f(\delta) \quad (2)$$

oder $\log(I/T^2) = F(\delta) + B$ (2a); wobei $B \equiv \log M$

B wird im folgenden mit Mengenkongstante bezeichnet; wegen der Kleinheit von M ist B stets negativ; einem großen Absolutwert von B entspricht also eine kleine Mengenkongstante.

Aus der gemessenen spektralen Empfindlichkeit in Coul/cal oder Elektronen pro Lichtquant lassen sich nach (1) und (2) Φ und B ermitteln⁶⁾. Hierbei wird $\log I/T^2$ als Funktion von $h \cdot \nu/kT$ aufgetragen. Die erhaltene Kurve gibt also ein Bild der spektralen Empfindlichkeit. Bei zeitlicher Inkongstanz der Empfindlichkeit kann man Φ und B aus zwei benachbarten Meßpunkten nach einer numerischen Methode bestimmen⁷⁾. Da die Fehlerstreuung in diesem Fall stärker ins Gewicht fällt, ist die Genauigkeit geringer als bei der Ermittlung der gesamten Empfindlichkeitskurve.

Versuchsergebnisse

I. Ungeordnete und geordnete Nickelfilme

Die lichtelektrische Empfindlichkeit der bei 77° K oder 90° K kondensierten ungeordneten Filme nahm unmittelbar nach dem Aufdampfen zuerst etwas ab und anschließend langsam zu bis zu einem Endwert. Aus jeweils zwei Meßpunkten⁷⁾ wurden nach der numerischen Methode bei Verwendung von drei Versuchen mit Schichten von 80 bis 150 Å Dicke folgende mittlere Werte für Φ und B des ungeordneten Ni-Films erhalten:

$$\Phi = 4,48 \text{ Volt}; B_0 = -11,03$$

Erwärmt man einen ungeordneten Nickelfilm in etwa 10 Minuten auf Zimmertemperatur, so fällt die photoelektrische Empfindlichkeit irreversibel stark ab,

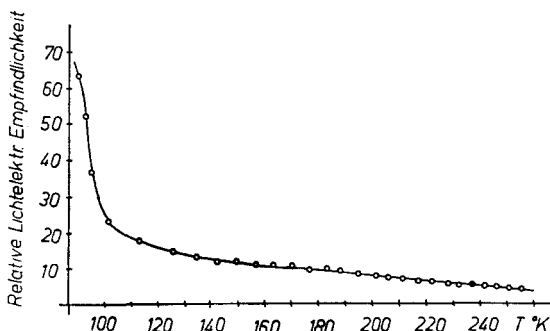


Abb. 1. Irreversible Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit für $\lambda = 2482 \text{ Å}$ eines bei 90° K auf eine kristalline Nickelunterlage von 650 Å aufgedampften Ni-Films von 80 Å Dicke beim Erwärmen unmittelbar nach der Kondensation.

⁷⁾ Vgl. hierzu Zitat 6, S. 28ff.

und Φ nimmt um etwa 0,4 Volt zu bis auf den auch am kompakten Nickel von verschiedenen Autoren⁸⁾ erhaltenen Wert von

$$\Phi = 4,91 \text{ Volt; wobei } B = -12,57 \text{ erhalten wurde.}$$

Die Mengenkonstante des ungeordneten Films beträgt also das 35fache von der des geordneten. In Bezug auf die Mengenkonstante verhalten sich also Nickelfilme in ähnlicher Weise wie aufgedampfte Filme aus Zink, Cadmium und Aluminium⁴⁾. Während sich jedoch das Austrittspotential der letzteren nicht merklich ändert beim Übergang aus dem ungeordneten in den geordneten Zustand, nimmt Φ bei den Nickelfilmen um 0,4 Volt zu.

Die Art der Empfindlichkeitsabnahme beim Erwärmen des ungeordneten Films ist von der Art der Unterlage sowie davon abhängig, ob der Film vor der Erwärmung längere Zeit bei der Kondensationstemperatur belassen oder unmittelbar nach der Kondensation bis zu Zimmertemperatur erwärmt wird. Der Film, dessen Verhalten in Abb. 1 dargestellt wird, wurde auf einem bereits vorher aufgedampften und auf Zimmertemperatur erwärmten und wieder auf 90° K eingekühlten, also bereits geordneten Nickelfilm kondensiert und danach 3 Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten. Die Empfindlichkeit des nach-

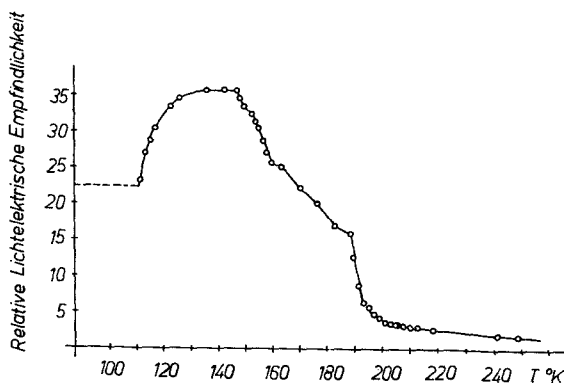


Abb. 2. Irreversible Änderung der lichtelektrischen Empfindlichkeit für $\lambda = 2482 \text{ \AA}$ eines bei 90° K auf eine Glasunterlage aufgedampften Ni-Films von 80 Å Dicke beim Erwärmen 3 Stunden nach Beendigung der Kondensation.

gedampften Films nahm in diesem Fall beim Erhöhen der Temperatur hyperbolisch bis auf 1/18 der anfänglichen ab.

Wurde der Film hingegen bei 90° K direkt auf der Glaswandung der Zelle kondensiert (Abb. 2) und die Temperatur anschließend erhöht, so wuchs die Empfindlichkeit zunächst, erreichte mit zunehmender Temperatur einen Höchstwert und fiel erst bei 146° K plötzlich ab bis auf 1/20 des Höchstwertes. Die mit der Empfindlichkeitsabnahme verbundene Änderung der Oberflächenstruktur des Films wird also bereits bei niedrigeren Temperaturen eingeleitet, wenn die Unterlage des Films aus kristallinem Nickel besteht. Ist sie dagegen amorph, so erfolgt das Ankristallisieren ungeordneter Nickelatome an die beim

⁸⁾ Vgl. Landolt-Börnstein Bd. 1/IV (1955), S. 759.

Aufdampfen entstandenen Keime erst dann in stärkerem Maße, wenn die hierfür erforderliche Aktivierungsenergie Q_a thermisch aufgebracht werden kann.

Q_a ist gleich der Grenzwinkelenergie der Bausteine des Festkörpers⁹⁾ im Sinne der *Debyeschen* Theorie:

$$Q_a = k \cdot \Theta \quad (3)$$

wobei k die *Boltzmannsche* Konstante und Θ die charakteristische Temperatur bedeuten. Die mittlere thermische Energie für tiefe Temperaturen ist nach *Debye*

$$\bar{Q}_{th} = \frac{3}{5} \pi^4 \cdot k \cdot T \cdot \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \quad (4)$$

Eine merkliche Empfindlichkeitsabnahme sollte also bei der Temperatur T_K einsetzen, bei welcher

$$\bar{Q}_{th} = Q_a \quad (5)$$

Aus Gl. (3), (4) und (5) erhält man

$$T_K = \frac{1}{\pi} \cdot \sqrt[4]{\frac{5}{3}} \cdot \Theta \quad (6)$$

Setzt man für T_K den aus Abb. 2 zu entnehmenden Wert von 146° K in Gl. (6) ein, so erhält man $\Theta = 404^\circ$ K. Hiermit berechnet sich nach Gl. (3) für die Aktivierungsenergie des Ankristallisierens der ungeordneten Nickelatome

$$Q_a = 803 \text{ cal/Mol.}$$

Dieser Wert stimmt innerhalb der Meßfehler überein mit dem von *Suhrmann* und *Schnackenberg* erhaltenen Wert von 829 cal/Mol.; sie beobachteten die zeitliche Abnahme des elektrischen Widerstandes dünner ungeordneter Nickel-filme beim Tempern bei einer bestimmten Temperatur; berechneten die Geschwindigkeitskonstante dieses Vorgangs und aus deren Temperaturabhängigkeit die Aktivierungsenergie Q_a .

II. Ungeordnete und geordnete Wismutfilme

Die lichtelektrische Empfindlichkeit eines bei tiefen Temperaturen aufgedampften (ungeordneten) Bi-Films nimmt beim Übergang in den geordneten

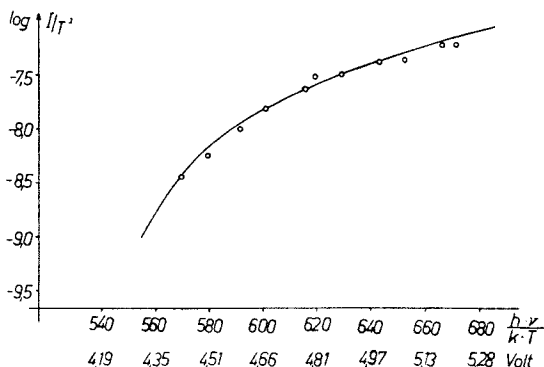


Abb. 3. Spektrale Empfindlichkeit bei 90° K eines bei 90° K aufgedampften ungeordneten (dünnen) Bi-Films von $d \approx 100$ Å Schichtdicke auf Glasunterlage; $\Phi = 4,192$ Volt; $B = -10,167$.

⁹⁾ R. Suhrmann u. H. Schnackenberg, Z. Physik **119** (1942), 287.

Zustand ebenfalls ab, jedoch in viel geringerem Maße als die eines Nickelfilms. Das Austrittspotential eines Bi-Films nimmt nur um einige Hundertstel Volt zu, die Mengenkonstante etwa im selben Maße ab wie bei den Metallen Zink, Cadmium und Aluminium. Die spektrale Empfindlichkeit eines durchsichtigen ungeordneten Bi-Films ($d \approx 100 \text{ \AA}$) in der Darstellung nach Gl. (1) bzw. (2a) zeigt Abb. 3.

Wird ein ungeordneter oder geordneter **dünnere Film** ($d \approx 100 \text{ \AA}$) bei 90° K mit kurzwelligem UV bestrahlt, so wächst seine Empfindlichkeit I , für eine

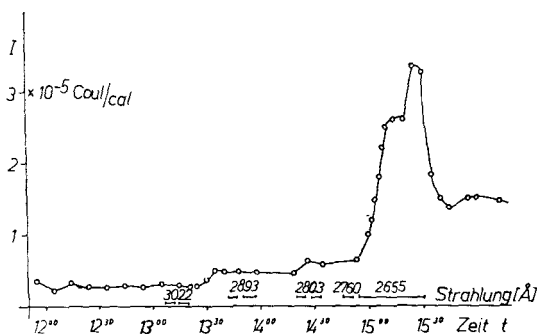


Abb. 4. Lichtelektrische Empfindlichkeit für $\lambda = 2655 \text{ \AA}$ eines bei 90° K aufgedampften ungeordneten Bi-Films bei zusätzlicher Bestrahlung mit Licht wachsender Quantenenergie.

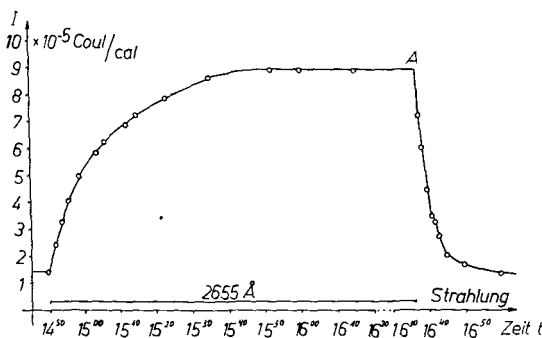


Abb. 5. Lichtelektrische Empfindlichkeit bei 90° K für $\lambda = 2655 \text{ \AA}$ eines bei 298° K getemperten Bi-Films bei Einstrahlung von $\lambda = 2655 \text{ \AA}$. Bei A Kühlung entfällt, so daß Erwärmung auf 298° K .

bestimmte Wellenlänge. Nach dem Aufhören der Bestrahlung sinkt I etwas ab, jedoch liegt der Endwert um das Mehrfache höher als der Anfangswert. Abb. 4 zeigt einen Versuch, bei dem I für $\lambda = 2655 \text{ \AA}$ ($4,67 \text{ V}$) gemessen und der Film zwischendurch mit abnehmender Wellenlänge bestrahlt wurde. Der Effekt setzt erst bei $\lambda = 2655 \text{ \AA}$ ein, obgleich die langwellige Grenze bei 2930 \AA ($4,24 \text{ V}$) liegt. Die zusätzlich nach der Bestrahlung austretenden Photoelektronen entstammen also tieferen Niveaus als jene Elektronen, die nur das Austrittspotential zu überwinden haben.

Die zusätzlichen Elektronen treten bei 90° K bei dünnen Bi-Filmen auch dann nach Bestrahlung auf, wenn diese nach der Kondensation bei 90° K

zwischendurch mehrere Stunden bei Raumtemperatur getempert wurden (Abb. 5), wenn sie also in den geordneten Zustand übergegangen sind. Erwärmen auf 298°K macht den Effekt rückgängig. Bei den geordneten Filmen sind die bei tiefen Temperaturen existierenden angeregten Elektronen nach dem Aufhören der Bestrahlung beständiger als bei den ungeordneten, wie der Vergleich von Abb. 6 und 4 erkennen läßt.

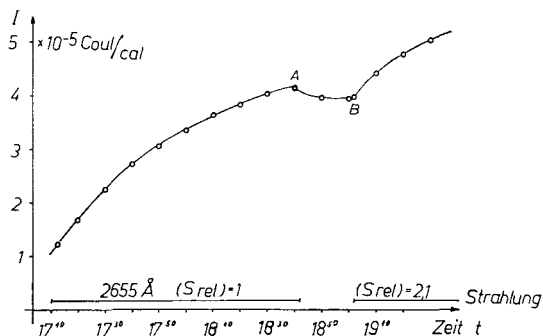


Abb. 6. Lichtelektrische Empfindlichkeit bei 90°K für $\lambda = 2655\text{ Å}$ eines bei 298°K getemperten Bi-Films bei Einstrahlung von $\lambda = 2655\text{ Å}$. Bei A Bestrahlung unterbrochen; bei B erneut bestrahlt.

Die geordneten dünnen Filme zeigen auch bei Raumtemperatur einen geringen Belichtungseffekt, der allerdings nur einen Bruchteil des bei tiefen Temperaturen beobachteten ausmacht.

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, sind die metallischen Eigenschaften eines ungeordneten, dünnen Bi-Films stärker ausgeprägt, als wenn der Film nach der Kondensation vorübergehend auf Raumtemperatur oder höher erwärmt wurde. Im letzteren Fall überwiegen seine Halbleitereigenschaften²⁾).

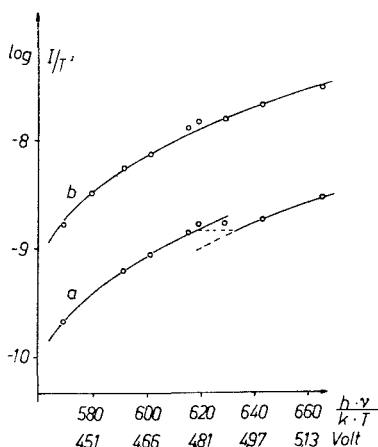


Abb. 7. Spektrale Empfindlichkeit bei 90°K eines bei 90°K aufgedampften und zwischendurch bei 298°K getemperten (dünnen) Bi-Films auf Glasunterlage. a) unbeirradiert: $\Phi_1 = 4,184$; $B_1 = -12,35$; $\Phi_2 = 4,308$; $B_2 = -12,35$. b) mit 2655 Å bestrahlt: $\Phi = 4,184$; $B = -11,40$.

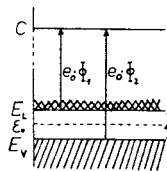


Abb. 8. Energie-Niveauschema der halbleitenden bei 298°K getemperten Bi-Filme.

Die metallischen Eigenschaften eines ungeordneten Bi-Films machen sich auch in seiner spektralen Empfindlichkeitskurve bemerkbar, die sich wie die eines echten Metalls durch Gl. (1) bzw. (2a) darstellen läßt (Abb. 3). Wird der Film jedoch zwischendurch bei 298° K getempert, so weicht seine Empfindlichkeitskurve in charakteristischer Weise ab. Ihre Darstellung erfordert jetzt zwei Fowlerkurven, denen zwei verschiedene Werte für Φ entsprechen (Abb. 7a). Wird der Film jedoch vor der Ermittlung der Empfindlichkeitskurve längere Zeit wie in Abb. 6 mit $\lambda = 2655 \text{ \AA}$ bestrahlt, so läßt sich seine spektrale Empfindlichkeit wieder durch eine einzige Fowlerkurve darstellen (Abb. 7b). Das Austrittspotential entspricht jetzt dem kleineren der beiden Werte vor der Bestrahlung; die Mengenkonzstante beträgt das 9fache des Wertes vor der Bestrahlung.

Um die Aufspaltung der Fowlerkurve der geordneten Bi-Filme und den Bestrahlungseffekt deuten zu können, geht man vom Bändermodell des Halbleiters, aus. Bei 90° K ist die Zahl der Elektronen im Leitungsband des unbestrahlten Films relativ klein: Der elektrische Widerstand des Films in Abb. 7 z.B. nimmt beim Erwärmen von 90° auf 298° K von 19850 auf 13412Ω ab. Die Photoelektronen der Kurve in Abb. 7a entstammen bei kleineren ν -Werten dem Leitungsband; ihre Zahl nimmt bei Lichtquanten der Energie $e_0 \cdot \Phi_1 = 4,184 \text{ e-Volt}$ beginnend so lange normal zu, bis das Leitungsband bei E_L (Abb. 8) maximal entleert ist. Nachdem der Bandabstand $E_V - E_L \equiv \Delta$ überschritten ist, steigt die Fowlerkurve in Abb. 7a wieder stärker an mit einem Austrittspotential $\Phi_2 = 4,308 \text{ Volt}$. Der Bandabstand Δ ergibt sich bei dieser Deutung zu $0,124 \text{ Volt}$.

Wird der Film vorher kräftig mit genügend kurzwelligem Licht bestrahlt, so wird die Zahl der Leitungselektronen so stark erhöht, daß sie die aus dem Valenzband ausgelösten bei weitem überwiegen. Die Elektronenauslösung geht daher mit nur einem Austrittspotential vor sich, nämlich dem der Leitungselektronen (Kurve b in Abb. 7).

Auch undurchsichtige dickere Bi-Filme, deren Dicke d in der Größenordnung von 1000 \AA , und deren elektrischer Widerstand um zwei Zehnerpotenzen un-

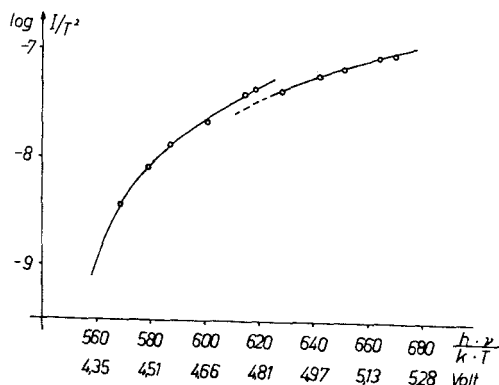


Abb. 9.. Spektrale Empfindlichkeit bei 90° K eines bei 90° K aufgedampften ungeordneten (dicken) Bi-Films von $d \approx 1000 \text{ \AA}$ kurze Zeit nach dem Aufdampfen. Schichtwiderstand $R_{90} = 89 \Omega$, $\Phi_1 = 4,256 \text{ Volt}$; $B_1 = -10,783$; $\Phi_2 = 4,284 \text{ Volt}$; $B_2 = -10,866$.

terhalb des Widerstandes der durchsichtigen Filme liegt, zeigen unter bestimmten Bedingungen die Aufspaltung der Fowlerkurve. In Abb. 9 ist die spektrale Empfindlichkeit eines solchen Films dargestellt, etwa 2 Stunden nach dem Aufdampfen bei 90° K. Der Bandabstand beträgt $\Phi_2 - \Phi_1 = 0,008$ Volt, ist also noch relativ klein, da im ungeordneten Zustand die metallischen Eigenschaften noch stärker hervortreten. Sein Widerstand bei 90° K beträgt jetzt $R_{90} = 89 \Omega$.

Beim Ansteigen der Temperatur nach dem Entfernen des Kühlbades nahm R mit zunehmender Kristallisation irreversibel zunächst bis 240Ω zu und fiel

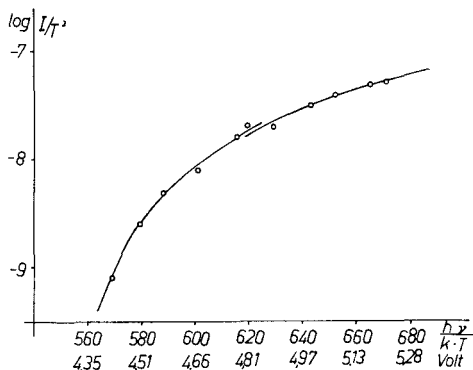


Abb. 10. Spektrale Empfindlichkeit bei 90° des Bi-Films in Abb. 9 nach einstündigem Tempern bei 298° K. Schichtwiderstand $R_{90} = 130 \Omega$. $\Phi_1 = 4,310$ Volt; $B_1 = -11,060$; $\Phi_2 = 4,357$ Volt; $B_2 = -11,017$.

mit zunehmender Beseitigung von Störstellen durch Temperung wieder ab. Nach einstündigem Tempern bei 298° K war $R_{298} = 67 \Omega$ und $R_{90} = 130 \Omega$. Seine spektrale Empfindlichkeit wird jetzt durch Abb. 10 wiedergegeben. Der Bandabstand hat etwas zugenommen auf $\Phi_2 - \Phi_1 = 0,047$ Volt.

III. Germaniumfilme

Auch die Darstellung der spektralen Empfindlichkeit aufgedampfter Ge-Filme erfordert zwei Fowlerkurven, wie Abb. 11 erkennen läßt. Für $\Phi_2 - \Phi_1$ erhält man $0,090$ Volt.

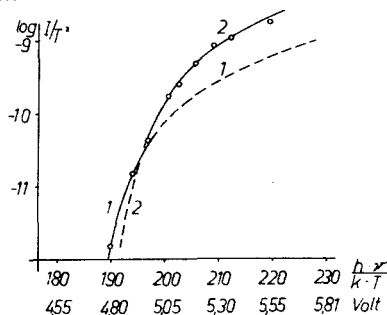


Abb. 11. Spektrale Empfindlichkeit bei 298° eines bei 90° K aufgedampften und auf 298° K erwärmten Ge-Films von $d \approx 50 \text{ \AA}$. $\Phi_1 = 4,865$ Volt; $B_1 = -11,925$; $\Phi_2 = 4,956$ Volt; $B_2 = -11,240$. (Versuch I).

Während sich bei den Bi-Filmen die Mengenkonsanten B_2 und B_1 nur wenig unterscheiden, ist bei den Ge-Filmen B_2 stets wesentlich größer als B_1 . Bei dem Film in Abb. 11 z. B. ist $\Delta B = B_2 - B_1 = 0,69$ und das Verhältnis der zugehörigen Werte aus Gl. (2) $M_2/M_1 = 4,9$. Die Zahl der aus dem Valenzband stammenden Elektronen überwiegt also bei größeren ν -Werten bei weitem die aus dem Leitungsband emittierten.

Wegen ihrer geringen Leitfähigkeit bei 90° K konnten sehr dünne Ge-Filme von $d \simeq 50 \text{ \AA}$ nur bei 298° K lichtelektrisch untersucht werden. Bei $d \simeq 200 \text{ \AA}$ Schichtdicke betrug $R_{298} = 3 \cdot 10^6 \Omega$. In diesem Fall war auch eine Messung bei 90° K möglich (Abb. 12a). Bei 90° K ist $\Phi_2 - \Phi_1 = 0,246 \text{ Volt}$,

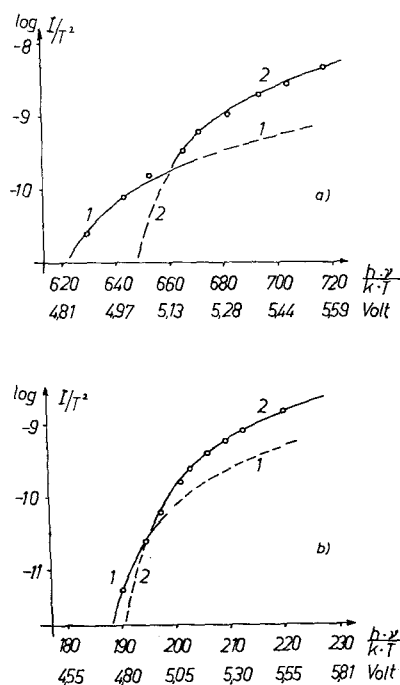


Abb. 12. Spektrale Empfindlichkeit bei 90° K (a) und 298° K (b) eines bei 90° K aufgedampften und bei 373° K getemperten Ge-Films von $d \simeq 200 \text{ \AA}$.

- a) (Versuch IV''): $\Phi_1 = 4,745$; $B_1 = -12,825$; $\Phi_2 = 4,991$; $B_2 = -11,800$.
 b) (Versuch IV'): $\Phi_1 = 4,806$; $B_1 = -12,060$; $\Phi_2 = 4,900$; $B_2 = -11,475$.

bei 298° K ist $\Phi_2 - \Phi_1 = 0,094 \text{ Volt}$. Der Bandabstand ist also bei 298° K wesentlich geringer als bei 90° K und zwar dadurch, daß Φ_1 mit der Temperatur zu Γ^- , Φ_2 abnimmt.

Die Mengenkonsanten B_1 und B_2 sind bei tiefer Temperatur wesentlich kleiner als bei Raumtemperatur. Der entsprechende M-Wert ist für Leitungselektronen bei 298° K 5,8mal, für Elektronen aus dem Valenzband 2,1mal so groß als bei 90° K . Das Verhältnis der M-Werte aus Valenz- und Leitungsband des getemperten Films in Versuch IV (Tab. 1) ist 17,8 bei 90° K aber

Tabelle 1
Lichtelektrische Daten für Ge-Filme

Vers.-Nr.	Schichtdicke in Å	Aufdampf- geschw.	Meßtemp. °K	Φ_1 Volt	B_1	Φ_2 Volt	B_2	$\Phi_2 - \Phi_1$ in Volt	$B_2 - B_1$	M_2/M_1
I	50	klein	298	4,865	—11,925	4,956	—11,24	0,090	0,69	4,9
II	100	mittel	298	4,849	—11,80	4,934	—11,15	0,086	0,65	4,5
III	200	mittel	298	4,832	—11,00	4,932	—10,40	0,100	0,60	4,0
IV	200	groß	298	4,729	—12,21	4,896	—11,375	0,167	0,84	6,9
IV'	200	IV getem- pert bei 373° K, eine Stunde lang	298	4,806	—12,06	4,900	—11,475	0,094	0,58	3,8
IV''	200		90	4,745	—12,825	4,991	—11,80	0,246	1,25	17,8

nur 3,8 bei 298° K, entsprechend der Zunahme der Zahl der Leitungselektronen mit wachsender Temperatur.

Die für verschiedene Ge-Filme erhaltenen lichtelektrischen Daten sind in Tab. I zusammengestellt.

Beim Vergleich der Φ - und B -Werte von Versuch IV und IV' in Tab. I erkennt man, daß Tempern den Bandabstand $\Phi_2 - \Phi_1$ verringert und das Verhältnis M_2/M_1 der Elektronen aus Valenz- und Leitungsband abnehmen läßt und zwar dadurch, daß die Mengenkonstante B_1 der Leitungselektronen zunimmt, während die Mengenkonstante B_2 der Valenzelektronen sich etwas verringert.

Für Ge-Filme von 200 Å Dicke liegt $\Phi_2 - \Phi_1$ zwischen 0,1 und 0,2 Volt, ein Wert, der in der Größenordnung des von *Apker*, *Taft* und *Dickey*¹⁰⁾ angegebenen Wertes für den Bandabstand von $\simeq 0,36$ Volt liegt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung durch Gewährung von experimentellen Hilfsmitteln.

¹⁰⁾ L. Apker, E. Taft u. J. Dickey, *Physic. Rev.* **74**, 1462 (1948).